Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química



[GUÍA DE EJERCICIOS PARA LA ASIGNATURA ANÁLISIS INSTRUMENTAL – PARTE I: ESPECTROSCOPIA]

Original de la Dra. Dorys Rojas Vargas. Revisada y ampliada por la Dra. María Angélica Sánchez Palacios. Se le agradece la colaboración en la transcripción al Br. Oscar Silva. Edición y diagramación María Angélica Sánchez. 2011-2015. Mérida - Venezuela

ÍNDICE DE CONTENIDO

PREFACIO

Una de las inquietudes de los docentes del Departamento de Química, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, es la poca disponibilidad de material bibliográfico para el trabajo práctico en aula, en concordancia con los programas de las asignaturas que se imparten.

En esta nueva edición de la Guía de Ejercicios para la asignatura Análisis Instrumental teoría, específicamente a la parte de espectroscopia, se enfatiza en el manejo apropiado de las bases teóricas y se incluyen nuevos ejercicios junto con sus respuestas en muchos casos. Dándosele un mayor énfasis a las aplicaciones de la espectroscopia, en la química analítica cualitativa y cuantitativa. De manera que los estudiantes, apliquen sus conocimientos previos de química analítica, en la resolución de estos ejercicios.

MASP

OBJETIVOS

Dentro de los objetivos que se propone el curso de análisis instrumental referido al área de la espectroscopia, se tienen que al finalizar el curso los estudiantes estén en capacidad de:

Conocer las diferentes interacciones de la radiación electromagnética con la materia.

Adquirir los conocimientos de los principios básicos, en las cuales se fundamentan las diferentes técnicas instrumentales del análisis químico, así como del instrumental requerido, ventajas y posibles limitaciones de cada una.

Distinguir entre un análisis atómico y un análisis molecular.

Seleccionar el método de calibración adecuado, para efectuar un análisis químico cuantitativo.

Conocer el correcto tratamiento estadístico de los datos experimentales.

Estudiar las diferentes aplicaciones de las leyes de la espectroquímica en el análisis químico.

PROGRAMA DE LA ASIGNATURA ANÁLISIS INSTRUMENTAL

1. **INTRODUCCIÓN Y PRINCIPIOS BÁSICOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL**
    a. Diseño del Instrumento
    b. Elección del método de medida
    c. Control de variables
    d. Errores en las mediciones
2. **MÉTODOS ESPECTROQUÍMICOS DE ANÁLISIS**
    a. Introducción. Definición de métodos espectroquímicos.
    b. Características de la radiación electromagnética
    c. Tipos de interacción de la radiación con la materia: Absorción, Emisión, Luminiscencia, Dispersión
    d. Leyes fundamentales de Espectroquímica
    e. Instrumentación para métodos Espectroquímicos: Instrumentación para la región Ultravioleta-Visible. Instrumentación para la región Infrarrojo (IR)
    f. Operaciones de medición en Espectrómetros
    g. Función de Espectrómetros
    h. Interferómetros y Espectroscopía de Transformada de Fourier
3. **ESPECTROSCOPÍA UV-V. ANÁLISIS ATÓMICO ELEMENTAL**
    a. Instrumentación para la región ultravioleta visible
    b. Espectroscopia de llama:
        - Procesos de atomización en la llama.
        - Llamas, Mecheros, Nebulizadores
        - Interferencias en espectrofotometría de llama
        - Preparación de la muestra
    c. Técnicas Espectrofotometría de llama
        - Emisión. Principios básicos. Instrumentación y aplicaciones
        - Absorción atómica (AA): Instrumentación y aplicaciones: Fluorescencia atómica (FA): Instrumentación y aplicaciones
    d. Comparación entre las técnicas de la llama
    e. Aplicación sin llama
        - Descarga eléctrica: Arco DC: Instrumentación y preparación de la muestra
        - Chispa de alto voltaje. Instrumentación
        - Plasma de Radio-Frecuencia
4. **ESPECTROSCOPÍA UV-V. ANÁLISIS MOLECULAR**
    a. Espectrometría de absorción: Principios básicos y aplicaciones
    b. Espectrometría de Luminiscencia: Principios básicos y aplicaciones
    c. Técnicas especiales de análisis: Titulaciones espectrofotométricas y Métodos de velocidad de reacción
5. **ESPECTROSCOPÍA VIBRACIONAL IR Y RAMAN**
    a. Vibraciones moleculares: Principios básicos
    b. Espectrometría IR: Análisis cuantitativo y técnicas especiales de manejo de muestras
    c. Espectroscopía Raman: Principios básicos, instrumentación, manejo de muestras, aplicaciones
    d. Comparación entre Espectrometría IR y Raman
6. **INTRODUCCIÓN A LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS**
    a. Principios de cinética electródica.
    b. Ecuación de Butler-Volmer, Ecuación Nernst Leyes de Faraday.
    c. Clasificación de los métodos.
    d. Variables electroquímicas
7. **EL SISTEMA ELECTROQUÍMICO**
    a. Celdas voltáicas.
    b. Celdas electrolíticas.

c. Principios en el diseño de celdas.
d. Aplicaciones analíticas.

8. **POTENCIOMETRÍA**
   a. Potenciometría directa y titulaciones potenciométricas.
   b. Principios básicos.
   c. Instrumentación.
   d. Electrodos de referencia e indicadores.
   e. Electrodos ion selectivos.
   f. Titulaciones potenciométricas: Técnicas y aplicaciones.
9. **POLAROGRAFÍA**
   a. Principios básicos.
   b. Polarografía DC, TAS, de pulsos, de pulsos Normal, Diferencial y Ondas Cuadradas.
   c. Instrumental y aplicaciones.
   d. Titulaciones amperométricas.
   e. Curvas de titulación.
   f. Instrumentación.
   g. Aplicaciones.
10. **VOLTAMETRÍA**
   a. Principios básicos.
   b. Voltametría de barrido lineal.
   c. Voltametria cíclica, de Pulsos Diferencial y Ondas Cuadradas.
   d. Instrumentación y aplicaciones.
   e. Voltametría de redisolución (Despojo).
   f. Aplicaciones.
   g. Preconcentración electroquímica.
11. **CONDUCTIMETRÍA Y MÉTODOS DE TRANSFERENCIA**
   a. Principios básicos.
   b. Instrumentación y aplicaciones.
   c. Titulaciones conductimétricas.
   d. Métodos de análisis de gases por conductividad.
   e. Aplicaciones.
12. **ELECTROGRAVIMETRÍA Y COULOMBIMETRÍA**
   a. Comportamiento de celdas electrolíticas.
   b. Curvas corriente-voltaje para celdas reversibles e irreversibles.
   c. Electrogravimetría.
   d. Principios básicos.
   e. Instrumentación y técnicas.
   f. Coulombimetría.
   g. Principios básicos.
   h. Instrumentación y aplicaciones.
   i. Titulaciones coulombimétricas.
   j. Principios básicos, ventajas, instrumentación, técnicas experimentales y aplicaciones.
13. **MÉTODOS ACOPLADOS**
   a. Cromatoelectroquímica: Principios, clasificación, técnicas y aplicaciones. Cromatografía de gases, capa fina, columna, HPLC con detección electroquímica.
   b. Espectroelectroquímica: Principios, clasificación, técnicas, aplicaciones.
   c. EPR, UV-VISIBLE, IR, RAMAN con detección electroquímica
   d. Radioquímica, Análisis Térmico y Termodiferencial combinado con electroquímica. Aplicaciones.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

- B. Welz, "Atomic Absorption Spectrometry", Second Ed. VCH, Weinheim, 367, 1985.
- D. C. Harris, "Quantitative Chemical Analysis", 7ma Edición, W. H. Freedman and Company, USA, 2007.
- Lauri H.J. Lajunen, "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission", The Royal Society of Chemical, Cambridge, 1992.
- D. A. Skoog y J. L. Leary, "Análisis Instrumental", 4ta Edición, McGraw-Hill, España 1993.
- H. Willard, L. Merritt, J. Dean y F. Settle, "Métodos Instrumentales de Análisis", Iberoaméricana S. A. de C.V., México, 1991.
- D. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, "Principios de Análisis Instrumental", 5ta Edición, McGraw-Hill, España, 2001.
- J. C. Miller, y J. N. Miller, "Estadística Para Química Analítica", 2da Edición, Addison-Wesley Iberoamericana S. A., USA, 1993.
- R. B. Fisher y D. G. Peters, "Compendio de Análisis Químico Cuantitativo" Interamericana S.A. México, 1971.
- D. G. Peters, J. M. Hayes y G. M. Hieftje, "Chemical Separations and Measurements. Theory and Practice of Analytical Chemistry". Saunders Golden Serie. USA, 1974.
- D. Skoog, D. West, J. Holler y S. Crouch, "Fundamentos de Química Analítica", 8ta Edición, Thomson México, 2005.
- D. Harvey, "Química Analítica Moderna", S.A. McGraw-Hill, Interamericana de España, 2002.

TEMA 1. INTRODUCCIÓN Y PRINCIPIOS BÁSICOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL

La idea fundamental de este tema es la de introducir al estudiante, en conceptos básicos de: procesos de generación de la señal medida en análisis químico; función de cada modulo de la instrumentación empleada; variables a considerar en la selección del método de análisis y procesamiento final de la señal para el análisis cualitativo y cuantitativo. Tipos de curvas para la calibración.

1) Defina los siguientes términos:

Solución patrón
Solución blanco
Curva de calibración
Diagrama de bloques
Relación señal/ruido
Límite de detección
Límite de cuantificación
Rango lineal
Ruido ambiental, ruido de disparo, ruido térmico
Selectividad
Sensibilidad
Desviación estándar
Precisión
Exactitud
Analito

2) Compare las curvas de calibración sencilla, estándar interno y adición de estándar en términos de: tipo de muestra analizar, pretratamiento de la muestra, precisión y exactitud.

3) En la determinación de Ca en muestras de sangre, empleando espectrometría de absorción atómica (EAA) y un método nuevo colorimétrico, se obtuvieron los siguientes resultados:

	EAA (μg/mL)	**Colorimetría (μg/mL)**
	10,9	9,2
	10,1	10,5
	10,6	9,7
	11,2	11,5
	9,7	11,6
	10,0	9,3
	—	10,1
	—	11,2
Promedio	**10,4**	**10.4**

Determine la precisión de cada método y discuta si la diferencia entre ellas es o no, significativa. Además, si el valor real de la concentración de Ca es sangre es 9,98 μg/mL cual método elegiría Ud., para hacer el análisis.

4) Se tiene que determinar la concentración de Ag en muestras de residuos fotográficos, y no se dispone de patrones adecuados, para la preparación de las soluciones estándares. Explique que tipo de curva de calibración tendría que realizarse y porque.

5) Para los datos presentados a continuación, explique que rango de concentración se selecciona para construir la curva de calibración. Además, calcule la pendiente y el intercepto de la curva de calibración, e indique que parámetro analítico representa cada uno de estos.

Patrones Cu, (μg/mL)	**Señal Absorbancia**
0,02	0,20
0,04	0,40
0,06	0,60
0,08	0,80
0,10	1,00
0,15	1,20
0,20	1,22
0,25	1,25

6) Sí, se le pide que realice los siguientes análisis:

- Determinar la cantidad de Cu, en muestras de agua potable
- Determinar la cantidad de Cu, en muestras de aceites lubricantes

Asuma; que no se tiene interferencia de la matriz y se dispone de $Cu(NO_3)_2$, de alta pureza (99,5 % p/p). También de estudios previos se conoce que la concentración de Cu debe estar alrededor de 0,05 y 1,35 ppm en la muestras de agua y aceite, respectivamente.

a) Indique el procedimiento a seguir para la preparación de las soluciones estándares para la curva de calibración, y cual sería la solución blanco adecuada en cada caso.

b) En que rango de concentración de Cu, deben ser preparadas las curvas de calibración.

7) Indique la utilidad estadística de los mínimos cuadrados, en el tratamiento de los datos experimentales.

8) Cuales son las ventajas de los métodos instrumentales de análisis químico, con respecto a los métodos manuales de análisis.

9) Cual es la importancia en general, del análisis instrumental en las distintas áreas de la química, en las ciencias aplicadas y en las ciencias puras.

10) Enumere los pasos a seguir para la resolución de un problema analítico, en el cual se requiere la determinación de metales pesados en muestras de agua de mar y la determinación de Cu en sedimentos marinos.

11) En la determinación de cinc en muestras de agua potable, se utilizo la espectroscopia de absorción atómica y se obtuvieron los datos siguientes:

Patrones Zn, (ng/mL)	**Señal Absorbancia**
0,1	0,15
0,2	0,30
0,3	0,45
0,4	0,60
0,5	0,75
0,6	0,90
0.8	1,01
M1	0,5
M2	0,39

M1 y M2 corresponden a las señales obtenidas para las muestras de agua potable. Para el análisis se tomaron 10 mL de las muestras de agua potable, y se diluyeron a un volumen final de 25 mL. Construya la curva de calibración y determine la cantidad de Zn en las muestras. Recuerde considerar el factor de dilución.

12) Una muestra de 25 mL que contiene Cd^{+2} dio una señal instrumental de 20,5. Al adicionar 0,5 mL de un patrón que contiene 0,03 M de cadmio, la señal aumento hasta 50,4.

a) Determine la concentración de cadmio en la muestra asumiendo que la señal es directamente proporcional, a la concentración de analito.

b) ¿Que método de calibración se esta aplicando en el análisis? Explique.

13) En la calibración de un método instrumental para determinar una especie B en solución acuosa, se obtuvieron los datos siguientes:

B, ppm	Número replicas	Media Señal
0,0	15	0,021(RSD ± 0,004)
2	6	0,105
6	6	0,315
10	6	0,607
14	6	1,025
16	6	1,225
18	6	1,405

Realizar la curva de calibración y determine la sensibilidad de la técnica, el límite de detección del método y el límite de cuantificación.

14) Para la determinación de aluminio en muestras de agua de río se aplico el método de adición de estándar. En todos los casos se utilizo un volumen de la muestra de 10 mL, y a las cuales se les adiciono una solución patrón (S) de aluminio 0,15 mM. Finalmente, todas las soluciones se diluyeron a un volumen de 25 mL y se obtuvieron los resultados siguientes:

Solución	Señal
Muestra sola	5,0
Muestra + 2 mL de S	10,1
Muestra + 4 mL de S	15,1
Muestra + 6 mL de S	20,0

Determine la concentración de Al en la muestra a partir de:

a) Una gráfica de la señal medida, en función de la concentración del estándar y considere el efecto de dilución.

b) Una gráfica de la señal medida, en función del volumen del estándar añadido.

15) En la determinación de Pb en una harina de pescado contaminada se peso 5,0 g de muestra. Se aplico digestión con ácidos y se llevo a sequedad. Luego se aforo a 10 mL y se midió la absorbancia obteniéndose un valor de 0,012. En la tabla siguiente se presentan los datos de la curva de calibración realizada.

Pb, μg/L	0,011	0,025	0,042	0,084
Absorbancia	0,001	0,005	0,009	0,020

a) Determine la pendiente, el intercepto, el coeficiente de regresión de la curva de calibrado.
b) Además, calcule la concentración de Pb en la muestra en μg/kg y el % de Pb en la harina de pescado.
R: $1,06 \times 10^{-8}$ %

16) Un método de análisis para la determinación de un componente cromóforo en muestras de vino, tiene una curva de calibración sencilla que viene dada por la expresión:

$$\textbf{Señal} = (0,2996\ \text{ppb}^{-1}) \times C + 0,003$$

Calcule:
a) La concentración del analito si una muestra de vino, presenta una señal de 0,425.
b) La sensibilidad del método.

TEMA 2. MÉTODOS ESPECTROQUÍMICOS DE ANÁLISIS

En este tema se hace una introducción a los métodos de análisis químico en términos generales y luego se particulariza a los métodos espectroquímicos. Con especial énfasis, en el fenómeno que genera la señal medida en cada técnica; las leyes que predice el comportamiento del sistema químico, aplicaciones y la instrumentación empleada para generar, detectar y procesar la señal del analito.

1) De que tratan las leyes fundamentales de la espectroquímica y como se relacionan con el análisis cualitativo y cuantitativo. Señale en cada caso las limitaciones de las mismas.

2) Que rango de longitudes de ondas abarca el UV-Vis, y que tipo de transiciones ocurren cuando se trata de analitos en forma atómica. Explique, porque los espectros moleculares son más complejos que los espectros atómicos.

3) Defina los siguientes términos: Espectro, ancho de la banda espectral, monocromaticidad, filtro de banda, resolución, corriente oscura, dispersión lineal y reciproca, espectro de línea.

4) Explique en qué consisten los siguientes procesos de interacción de la radiación electromagnética con la materia:

- Emisión
- Absorción
- Luminiscencia (fosforescencia, fluorescencia y quimioluminiscencia)
- Dispersión de radiación Rayleigh

5) Sí, la transmitancia de una solución de una muestra que contiene especies absorbentes es de 0,24, en un espectrómetro cuyas celdas tienen un camino óptico (b) de 5 cm, determine el % de transmisión de la misma solución en celdas con las siguientes longitudes de camino óptico:
a) 1,00 cm
b) 10,00 cm
c) 1,00 nm

6) Dos especies incoloras A y B reaccionan para formar un complejo coloreado AB que absorbe a 550 nm, con una absortividad molar de 450 1/mol x cm. Si la constante de disociación del complejo es de 0,004, determine la absorbancia (a λ=550 nm) de una solución preparada al mezclar volúmenes iguales de solución 0,010 M de A y B, usando una celda de 1,00 cm de espesor.

7) Una solución 15 µg/mL de un compuesto de masa molecular 280 g/mol absorbe el 65% de la radiación incidente, a una longitud de onda característica de dicho compuesto. Si el camino óptico es de 2 cm, determine la absortividad (a) y la absortividad molar (ε) del compuesto.

8) Un filtro de interferencia fue construido con una capa dieléctrica de 0,500 µm de espesor. Si el índice de refracción del material dieléctrico es 1,2. Determine las longitudes de ondas transmitidas por el filtro para n=1, 2 y 3.

9) Si se desea que en el primer orden de la interferencia, un filtro transmita una longitud de onda nominal de 600 nm; determine cuál debe ser el espesor de la capa dieléctrica con un índice de refracción igual a 1,2.

10) Determine el ancho de banda espectral teórico de un monocromador, que tiene una dispersión lineal reciproca de 20 A° / mm y un ancho físico de rendija de 50 µm.

11) Si un espectrómetro de red tiene una potencia de resolución de 20.000 a 400 nm. Cuál debe ser la mínima separación entre dos líneas para que las mismas puedan resolverse.

12) Cuál es la mínima potencia de resolución requerida para resolver dos líneas que difieren por 0,1 A° y que tienen longitudes de onda promedio de 4.000 A°. Además, se podrían resolver esas líneas con una red que tiene 500 surcos /mm y un ancho regulado de 50 mm.

13) Un monocromador tiene una distancia focal de 1,6 m y un espejo colimador con un diámetro de 2,0 cm. El sistema dispersivo es una red con 1.250 surcos/mm.

a) ¿Cual es el poder de resolución del monocromador, para el primer orden de difracción, si un haz colimado ilumina 2,0 cm de la red? **R: 25.000**
b) ¿Cual es la dispersión reciproca lineal de primer y segundo orden del monocromador? **$R_{n=2}$: 0,25 nm/mm**.

14) Se tiene una red para el infrarrojo con 72 surcos/mm y 10,0 mm de área iluminada. Calcule:

a) La resolución del primer orden de esta red.
b) A que distancia (en cm^{-1}) deben estar dos líneas centradas en torno a 1.000 cm^{-1}, si se desea que sean resueltas. **R: a) R=720, b) 1,39 cm^{-1}**.

15) Señale en que consiste una fuente continua y que materiales comúnmente se utilizan en su fabricación. Como se diferencian las fuentes continuas, de las llamadas fuentes de línea e indique la utilidad de este tipo de lámparas en espectroscopia.

16) Especifique las funciones de un selector de longitud de onda y un detector como componentes de un instrumento de espectroscopia.

17) En que se diferencian un fotómetro, un espectrofotómetro y un espectrógrafo.

18) A partir de un diagrama de bloques, esquematice los componentes necesarios para un instrumento utilizado para la región UV-Vis.

19) La adenina es una de las cinco bases nitrogenadas que forman parte de los ácidos nucleicos (ADN y ARN) y tiene una absortividad molar de 13.100 L/cm*mol, a una longitud de onda de 263 nm. Calcule la concentración molar de una solución de adenina, que presenta un porcentaje de transmitancia del 75% cuando 2 mL de la solución, son colocados en una celda de 1 cm. **R: 9,54 x10^{-6} M**.

20) Una solución 1,28 x 10^{-4} M de permanganato de potasio tiene una transmitancia de 0,5 a una longitud de onda de 525 nm usando una celda de 1cm.

a) Determine la absorbancia de la solución.
b) Si la concentración es el doble, cual será la absorbancia y la transmitancia. **R: A=0,602; T=0,25**.

21) El medidor de un espectrofotómetro económico, tiene una precisión en la lectura de transmitancia de ±0,5%. Calcule la precisión relativa porcentual de las determinaciones de concentración, para absorbancias de: a) 0,02, b) 0,1, c) 0,4 y d) 1,2. **R: (a)=±11%.**

22) Si el error absoluto en la medida de transmitancia es de 0,005 independientemente de la magnitud de T. Determine el error relativo en la concentración cuando: a) A=0,585, b) T=99,25 % y c) T=0,055.

23) Explique detalladamente, que componente de un espectrómetro puede ser diseñado en base al efecto fotoeléctrico.

24) Uno de los procesos de interacción de la radiación con la materia es el fenómeno de emisión. Además, este fenómeno es el principio fundamental del desarrollo y aplicación de algunas técnicas del análisis instrumental. Señale que componente de un espectrómetro, se desarrollo aplicando el principio de este fenómeno.

25) Que tipo de detectores se conocen, en base al principio físico mediante el cual son diseñados y a la vez se produce su funcionamiento. En que se diferencian los detectores conocidos como de fotoconducción y fotocorriente. Además, señale para cuales técnicas espectroscópicas tienen mayor aplicabilidad los detectores térmicos.

26) Un volumen de 5 mL de una solución de $KMnO_4$ de concentración desconocida dio una señal de absorbancia de 0,318. A esta solución se le añadieron 2 mL de una solución patrón de $KMnO_4$ de 5 ppm, y la absorbancia medida a la misma longitud de onda es de 0,356. Calcule la concentración de $KMnO_4$ en la solución desconocida. Además, determine la concentración de la muestra si se agregan 0,002 ml del estándar. **R: 3,52 ppm**.

27) Se desea calibrar a la décima de mL una pipeta de doble aforo. Para ello, se mide con dicha pipeta una solución 0,001 M de una solución coloreada, se escurre el contenido entre ambos aforos dentro de un matraz de 50 mL y se lleva a volumen con agua destilada. Se mide la absorbancia, y da 0,196. Se toma una nueva alícuota de la misma solución con la pipeta problema, se coloca en un matraz de 50 mL, y se agregan 10 mL de la misma solución con una pipeta calibrada y se enrasa con agua destilada. La absorbancia de esta segunda solución es de 0,396. Determine el volumen de la pipeta problema. **R: 9,80 mL**.

TEMA 3. ESPECTROSCOPÍA UV-V. ANÁLISIS ATÓMICO ELEMENTAL

Los tópicos que se discuten en este tema, están relacionados con los procesos de atomización de las muestras, instrumentación, métodos de control de variables y minimización de interferencias en las técnicas espectrofotométricas atómicas de llama, plasma acoplado inductivamente, horno de grafito, arco y chispa de alto voltaje. Así como las aplicaciones de las curvas de calibrado al análisis cuantitativo.

1) Cuales son las técnicas llamadas aplicación sin llama, y porque se les da ese nombre.

2) Especifique los procesos que ocurren en la llama desde el momento en que la muestra es aspirada a través del capilar.

3) Cuales son los pasos a seguir en la preparación de una muestra sólida, que posteriormente, será analizada por alguna de las técnicas de AAS. En el caso de una muestra líquida cual sería el tratamiento que se debe aplicar, si la concentración del analito es extremadamente baja, que proceso adicional se debe llevar a cabo.

4) Compare en términos de ventajas y desventajas que ofrecen el ICP y el horno de grafito como técnicas de análisis atómico. Además, enumere las ventajas que tiene la AAS con respecto a la AES.

5) En una empresa minera, se le pide su asesoría para la compra de un equipo espectroscópico que les permita determinar varios metales entre ellos Cu, Ni, Zn, Mn y Pb a niveles trazas y ultratrazas. Se analizan alrededor de 20 muestras por día. Entre los equipos que la empresa desea adquirir, se consideran las técnicas de absorción atómica (con horno de grafito), emisión (con llama ó ICP). ¿Cual equipo recomendaría Ud., y porque?.
Por el contrario, en un laboratorio clínico, donde se determina la presencia de metales pesados, a niveles trazas en muestras biológicas, y de las cuales no se dispone de mucha cantidad de muestra, cual equipo recomendaría y cual es su argumentación en este caso.
Tenga en cuenta para su respuesta: posibles interferencias, concentración de los analitos, tamaño y número de muestras a analizar, costo y mantenimiento del equipo, habilidad requerida del operador, entre otras.

6) Explique cuales son la interferencias mas comúnmente detectadas en AES.

7) ¿Cual es la diferencia entre análisis de trazas, ultratrazas y microanálisis?

8) Dos soluciones contienen cantidades idénticas de un elemento M. Se considera la solución 1 como estándar y la solución 2 como la muestra. Compare las concentraciones atómicas producidas con las soluciones, para cada una de las condiciones experimentales mencionadas a continuación: a, b, c, d, e, f, g; usando los siguientes términos descriptivos:

i- Las concentraciones atómicas son idénticas.
ii- La concentración atómica de la solución 2 es menor que la de la 1.
iii- La concentración atómica de la solución 2 es mayor que la de la solución 1.
iv- Las concentraciones atómicas varían en forma indeterminada debido posiblemente a dos o mas efectos compensantes.
Justifique brevemente sus respuestas. Asuma que se utiliza un mechero de premezcla.

a) La velocidad de flujo de aire es mayor cuando la solución 2 es aspirada.
b) La viscosidad de la solución 2 es mayor que la de la 1.
c) La viscosidad de la solución 2 contiene un agente activador de la superficie, que hace que el tamaño medio de las gotas sea menor cuando la solución 2 es dispersada.
d) M está presente en la solución 2 como un catión hidratado y en la solución 1 como el acetil-acetonato metálico.
e) La solución 2 contiene 10 ppm de cloruro de potasio además de M.
f) La solución 2 es 1,0 M en cloruro de sodio.
g) La velocidad de flujo del gas combustible (C_2H_2) es mayor cuando la solución 2 es dispersada.

9) Para los metales alcalinos tales como Na, K y Li, muchas de las especies gaseosas presentes en la llama están ionizadas. Explique por qué la emisión iónica no es mayor que la emisión atómica.

10) La mayoría de los metales están en forma iónica en solución, mientras que se ha observado emisión de llama de átomos neutros de dichas soluciones; o sea, que los iones se convierten en átomos mediante ganancia de uno o más electrones. Explique de donde provienen esos electrones y señale posibles mecanismos.

11) La ionización de un metal alcalino en la llama puede tratarse como una simple disociación en equilibrio:

$$\mathbf{M_{(g)} \leftrightarrow M^+_{(g)} + e^-}$$

a) Formule la expresión para la constante de equilibrio, si P es la presión parcial (atm) de los átomos metálicos antes de la ionización, X es la fracción de átomos que se ionizan y K es la constante de equilibrio para la ionización.
b) El efecto de la temperatura de la llama (T) sobre el valor de K esta dada por la ecuación de Saha:

$$\log K = -\left(\frac{5041\,E}{T}\right) + \frac{5 \log T}{2} - 6,49 + \log\left(\frac{g_{M+}\, g_e}{g_M}\right)$$

Donde, E es la energía de ionización del átomo (eV), g_{m^+}, g_m y g_{e^-} son los pesos estadísticos de las especies correspondientes. Para metales alcalinos el término final de la ecuación de Saha tiende a cero. SÍ, la energía de ionización de litio es 5,39 eV, calcule el valor de K a 2.000 y 3.500 K. **R: K_{2000K}=1,51x10^{-12}**

c) Asumiendo que P es 10^{-6} atm, calcule la fracción de átomos de litio ionizados a 2.000 y 3.500 K. Explique cual de estas dos temperaturas, sería la mejor para la determinación de Li por espectrofotometría de llama. **R: X_{3500}=0,83.**
d) Serán los resultados afectados por ionización de gases en llama. Explique.

12) Calcule la fracción de átomos de Na ionizados en una llama a 2.500 K cuando la concentración de Na total en los gases de la llama es a) 10^{-4} M, b) 10^{-6} M y c) 10^{-7} M. Determine K a partir de la ecuación de Saha del ejercicio anterior si el potencial de ionización del analito es 5,14 eV. **R: b) 0,069 y c) 2,2**

13) Determine la cantidad de Na en gramos en una muestra (1,2456 g) que fue disuelta y diluida a 100 mL, sí empleando la línea de emisión a 590 nm, se obtuvieron los siguientes datos:

Concentración de Na (mg/L)	Lectura de emisión
0,5	24
1,0	49
2,0	100
2,5	120
4,0	190
Muestra	32

14) En la preparación de una curva de calibración para la determinación de K, se obtuvieron los siguientes resultados:

Concentración de K (ppm)	Intensidad de emisión
0,1	4,1
0,2	8,0
0,4	16,2
0,6	24,5
0,8	31,8
1,0	36,0
1,2	48,5

a) Grafique la curva de calibración lineal.
b) Cuál de los resultados parece estar errado.
c) Cuál debería ser el valor de la intensidad de emisión en b.
d) Determine la concentración de K en las muestras A, B, C, D, y E a partir de la curva de calibración y los siguientes datos:

Solución	Intensidad
A	10,0
B	22,0
C	29,0
D	40,0
E	36,0

15) En la preparación de una curva de calibración para la determinación de Ca a 422,4 nm se obtuvieron los siguientes datos:

Concentración de Ca (ppm)	Intensidad de emisión
0,1	3,0
0,2	6,1
0,4	11,1
0,6	16,0
0,8	20,9
1,0	25,7

a) Construya la curva de calibración.
b) Cuál es la intensidad de emisión a partir de la llama (sin muestra presente).
c) Determine la concentración de Ca en una muestra, cuya intensidad de emisión total es 18,4
d) En el instrumental utilizado, el error porcentual involucrado en las medidas de emisión indica que el valor está entre 18,4 y 18,5. Calcule el error que se comete en la concentración determinada, debido a esta incertidumbre en la intensidad de emisión. ***Recuerde:*** I=k*C. Utilice propagación de errores.

16) En la determinación de Na y K por espectrometría de llama, en muestras clínicas, se emplea Li como supresor de ionización y como estándar interno. Ya que las variaciones en la composición y la temperatura de la llama afectan de manera similar las intensidades de emisión de Li, Na y K. Esas variaciones se pueden minimizar si se comparan la emisión de Na ó K con la emisión producida por la cantidad constante de Li añadida a cada solución. Construya la curva de calibración de estándar interno a partir de los siguientes resultados:

	Soluciones Estándar (ppm)			Señales relativas de emisión		
	Na	**K**	**Li**	**Na**	**K**	**Li**
1.	0,1	0,1	1.000	0,11	0,15	86
2.	0,5	0,5	1.000	0,52	0,68	80
3.	1,0	1,0	1.000	1,20	1,50	91
4.	5,0	5,0	1.000	5,90	7,70	91
5.	10,0	10,0	1.000	10,50	14,00	81

a) Determine las concentraciones de Na y K en una muestra que produce las siguientes señales de emisión: **Ie (Na) = 1,4 , Ie (K) = 0,73 , Ie (Li) = 95**
b) Construya una curva de calibración sencilla y determine las concentraciones de Na y K en la muestra problema.
c) Calcule el error que se comete si no se emplea la técnica del estándar interno. Explique a que se atribuyen las diferencias encontradas en los valores de concentración.

17) Determine la concentración de Ca en la cual se obtuvieron los siguientes datos al aplicar el método de adición de estándar:

Solución	Intensidad de Emisión
20 mL de M	10,0
20 mL de M + 1 mL de S	13,3
20 mL de M + 2 mL de S	16,5

Donde M se refiere a la muestra y S al estándar añadido cuya concentración es 1 mg/mL. En todos los casos la solución fue diluida a 25 mL. No desprecie los efectos de dilución en sus cálculos. Construya las curvas de calibración de la señal del estándar en función de la concentración y además en función del volumen del estándar añadido.

18) La espectroscopia de AA se emplea para la determinación de trazas metálicas en aceites lubricantes. En la determinación de cobre (324,7 nm) y plomo (283,3 nm) en una llama aire – acetileno, se disuelven 5,00 g del aceite en 25 mL de 2-metil 4-pentanona. A partir de soluciones patrones preparados de la misma forma que la solución de la muestra, se obtuvieron los siguientes datos:

Pb (mg/mL)	Cu (mg/mL)	A (283.3 nm)	A (324.7 nm)
24,50	5,25	0,877	0,514
4,00	4,00	0,073	0,392
12,10	6,27	0,220	0,612
8,50	1,05	0,155	0,101
15,20	2,40	0,301	0,232
M	M	0,247	0,377

Determine el porcentaje de Cu y Pb en los 5,00 g de aceite lubricante. En la curva de calibración de Pb, indique que valor se debe descartar y explique porque.

19) En la determinación espectrofotométrica de Zn por AA en soluciones al 10 % en NaCl, se ha encontrado que ocurre dispersión de la luz en la llama.

a) Explique como afecta la luz dispersada las lecturas de absorbancia y cuál es el probable origen de la dispersión.
b) Para corregir por la radiación dispersada se realizan mediciones a la longitud de onda del Zn (213,9 nm) empleando una lámpara de cátodo hueco de Zn y una lámpara continua (Deuterio). Determine la concentración de Zn con y sin corrección de radiación de fondo, a partir de los siguientes resultados obtenidos utilizando, además, el método de adición de estándar:

Concentración de Zn añadido (mg/mL)	0,00	0,10	0,20
Absorbancia: LCH (Zn)	0,18	0,270	0,44
Absorbancia: Deuterio	0,10	0,10	0,10

20) En un espectrómetro que lee directamente en absorbancia y que por lo tanto tiene un error constante en absorbancia para el cual el error relativo en concentración es mínimo. Explique los problemas experimentales que se presentarán al hacer mediciones a este nivel de absorbancia.

21) Una muestra de hierro (0,342 g) que contiene trazas de Cu, es analizada por espectroscopia de AA, usando el método de adición de estándar. La muestra de hierro se disuelve con ácido y se diluye a 100 mL. Una alícuota de 25 mL de esta solución muestra, se mezclan con 25 mL de una solución de cobre (4,50 ppm). Si el volumen total, se mantiene constante en 50 mL. Calcule la concentración y el porcentaje de Cu en la muestra original a partir de los siguientes datos:
Absorbancia de la solución muestra = 0,22
Absorbancia de la solución muestra + el estándar de Cu añadido = 0,31

22) Si el ancho de banda espectral de la radiación detectada en AA es principalmente determinada por la lámpara de cátodo hueco, por qué se emplea un monocromador en los espectrómetros AA.

23) Prediga como afectarían las interferencias físicas y químicas en un análisis por emisión y absorción atómica. Haga un cuadro comparativo.

24) Explique las diferencias entre la espectroscopia de emisión con atomizadores sin llama y la espectroscopia de emisión con llama. Como afectan estas diferencias el número de elementos detectables en cada caso.

25) Señale en que se diferencian las técnicas de fluorescencia y absorción atómica, en términos del instrumental requerido.

26) ¿A que se le conoce como señal de fondo y como puede afectar un análisis químico?

27) ¿Cual es la utilidad de un corrector de fondo y que tipos de correctores se conocen?

28) Señale porque en emisión atómica no es necesario el uso de una fuente de radiación, mientras que en absorción es indispensable su uso.

29) Agrupe de acuerdo al tipo al que corresponden las fuentes siguientes: las lámparas de cátodo hueco, los láseres, una lámpara de deuterio, una lámpara de tungsteno, una lámpara de descarga sin electrodos y una lámpara de mercurio.

30) Se debe determinar el contenido de sulfato ferroso en un jarabe. Para ello, se miden 10 mL del jarabe y se diluyen a un volumen de 250 mL. De esta solución se toman 100 mL y se diluye nuevamente hasta un volumen final de 1 L. Esta última solución diluida se mide por AA y se obtiene una absorbancia de 0,2489.
Adicionalmente, se mezclan 10 mL de la última solución diluida, con 20 mL de una solución estándar de Fe 2,5 ppm se mide por AA y se obtiene una absorbancia de 0,3085. Determine los miligramos de $FeSO_4$ por mL de jarabe. **R: 0,46 mg/mL de Fe ó 1,25 mg/mL $FeSO_4$.**

31) Para la determinación de Cu en una aleación se pesa 1,843 g de muestra, se disuelve y se afora a 500 mL. Se miden 25 mL de esta solución y se diluye hasta un volumen final de 250 mL. De esta última solución se miden 10 mL y se afora hasta 100 mL, la cual presenta una absorbancia de 0,045.
Por otra parte, se mezclan 10 mL de la última solución diluida, con 20 mL de una solución patrón que contiene 0,5 ppm de Cu y se diluye a 100 mL. Esta solución presenta una absorbancia de 0,098. Determine el % de Cu en la muestra. **R: 0,13** %

32) En la determinación espectrográfica de Pb en una aleación y empleando Mg como estándar interno, se obtuvieron los siguientes datos:

Solución	**Intensidad relativa de emisión**		**Pb (mg/mL)**
	Mg	Pb	
1	7,3	17,5	0,151
2	8,7	18,5	0,201
3	7,3	11,0	0,301
4	10,3	12,0	0,402
5	11,6	10,4	0,502
A	8,6	15,5	—
B	9,2	12,5	—
C	10,7	12,2	—

Determine las concentraciones de Pb en las muestras A, B y C a partir:
a) De la curva de calibración de estándar interno.
b) De la curva de calibración sencilla y discuta las diferencias de estos resultados con los obtenidos en a).

33) Generalmente, la cantidad de cromo presente en muestras de agua potable es extremadamente baja por lo cual, se requiere previo al análisis espectrofotométrico la preconcentración del analito en la muestra. Un procedimiento sencillo, consiste en medir 500 mL de la muestra se trata con ácido y se lleva a sequedad. El residuo se disuelve con 2 mL de ácido y se afora a 25 mL. Esta solución tiene una absorbancia de 0,113. Independientemente, se mezclan 20 mL de la muestra de agua tratada, con 10 mL de una solución de cromo 1,55 ng/mL para la cual se tiene una señal de absorbancia de 0, 215. Determine la concentración de Cr en la muestra de agua potable. **R: 20,9 pg/mL.**

34) La vitamina D_2 (calcífero/$C_{28}H_{44}O$), tiene una absorción máxima a 264 nm en alcohol y obedece la ley de Beer en un amplio rango de concentraciones con una absortividad molar de ε = 18.200 L/mol*cm.

¿Que rango de concentraciones expresada en g/L, puede ser usado para el análisis, sí se quiere medir absorbancias entre 0,4 y 0,9?. Asuma que b = 1,0 cm.

35) Una muestra de una amina de peso molecular desconocido, es convertida en el picrato de amina (una adición 1:1) por tratamiento con ácido pícrico (PM = 229 g/mol). La mayoría de los picratos de aminas tienen mas o menos las mismas absortividades molares, log ε = 4,13 a 380 nm en etanol al 95%. Una disolución de picrato de amina fue preparada disolviendo 0,03 g del material en exactamente 1 litro de etanol al 95%. La absorbancia de la solución en una celda de 1 cm, a 380 nm es de 0,8. Estimar el peso molecular de la amina desconocida. **R: 506 g/mol *del picrato de amina***.

36) Una muestra de 0,6 g de una aleación fue disuelta en ácido, tratada con un exceso de peryodato y calentada para oxidar cualquier manganeso presente al estado +7. De acuerdo a la reacción:

$$5IO_4^- + 2Mn^{+2} + 3H_2O \Rightarrow 2MnO_4^- + 5IO_3^- + 6H^+$$ **Reacción 2.**

La solución resultante se diluyó a 250 mL en un frasco volumétrico. Se alcanzó igualación de color entre la solución diluida y una solución de $KMnO_4$ de $8,25x10^{-4}$ M, cuando la trayectoria de la luz a través de la solución problema fue de 5,20 cm. Mientras que para la solución patrón b=1 cm. Calcule el % de manganeso en la aleación. **R: 0,36** %.

37) 1,0 g de acero es disuelto en ácido nítrico y el manganeso presente, es oxidado a permanganato con peryodato de potasio. La solución es llevada a 250 mL y se encontró que tenía una absorbancia 1,5 más grande que la de una solución de permanganato de potasio 0,001 M. Calcule el % de Mn en el acero. **R: 2,06**%.

38) Una solución de 10,0 mg/L de hidrocloruro de procaína tiene una absorbancia de 0,65 a 290 nm. ¿Cuál es la concentración de una solución que tiene una absorbancia de 0,93?. Calcule la absortividad molar del hidrocloruro de procaína a 290 nm. Si su peso molecular es de 272,8 g/mol. Asuma un camino óptico de un centímetro (1,00 cm).

39) Una cantidad desconocida de riboflavina (100 tabletas) fue disuelta en 1 L de agua. Un mililitro de la solución obtenida fue diluido a 1 litro. La fluorescencia medida de la solución resultante fue de 42 % T. Un patrón que contiene 9,05 mg/L de riboflavina fluorece con intensidad de 32 % T. ¿Cuál es la cantidad promedio de riboflavina en cada tableta?

40) Explique en que otras formas que no sea en solución, puede ser introducida la muestra para su posterior análisis en el horno de grafito.

41) Desarrolle los siguientes puntos:

a) Señale que características tendría una llama ideal.
b) Que diferencias existen entre una interferencia espectral y una interferencia por ionización.
c) A que se le conoce como línea de resonancia y cual es su utilidad en el análisis de trazas.
d) Sí, se le pide la cuantificación de un elemento, el cual esta presente en la muestra de forma mayoritaria y no se desea diluir la muestra; para minimizar el tiempo de análisis, evitar posible contaminación de la misma, y menor gasto de reactivos adicionales, como realizaría Ud., dicho análisis. Explique detalladamente.
e) Compare el instrumental requerido en las técnicas de absorción, fluorescencia y emisión atómica utilizando diagramas de bloques.

TEMA 4. ESPECTROSCOPÍA UV-V. ANÁLISIS MOLECULAR

Se discuten los principios fundamentales en que se basan la espectroscopia UV-V y luminiscencia, instrumental requerido y aplicaciones. Siendo uno de los objetivos mas importantes de este tema, las aplicaciones de la espectroscopia de absorción molecular UV-V al estudio de diversos sistemas químicos tales como: determinación de la estequiometria de complejos utilizando los diferentes métodos propuestos, cálculo de constantes de formación de complejos y de constantes de acidez, resolución cuantitativa de mezclas de especies absorbentes, utilidad de las titulaciones fotométricas y estudios cinéticos de reacciones de interés. Adicionalmente, se estudian las aplicaciones de la luminiscencia en el análisis cuantitativo.

1) Defina los términos: Fotólisis, relajación vibracional, conversión interna, entrecruzamiento de sistemas, luminiscencia, fluorescencia, fosforescencia, espectro de emisión, espectro de excitación, eficiencia cuántica de fluorescencia, eficiencia cuántica de fosforescencia.

2) En la determinación de Cu en una solución acidificada con ácido sulfúrico, se transfirieron 5 mL de la solución en una celda de 1,0 cm de camino óptico y se observó, a la longitud de onda de máxima absorción, transmitancia de 0,753. Al añadir a la celda 1,00 mL de una solución estándar se sulfato cúprico 0,010 M (con los 5 mL de muestra aún presentes) se observó una transmitancia de 0,625. Determine la concentración de ión cúprico en la muestra original.

3) A partir de los espectros de absorbancia de dos sustancias coloreadas X, Y, en una celda de 1,0 cm se obtuvieron los siguientes resultados:

Solución	Concentración	A a 450 nm	A a 700 nm
X (solo)	5,0 x 10^{-4} M	0,800	0,100
Y (solo)	2,0 x 10^{-4} M	0,100	0,600
X + Y	Desconocido	0,600	1,000

Calcule las concentraciones de X y Y en la solución desconocida.

4) En el análisis espectrofotométrico para la determinación simultánea de una mezcla de iones dicromato y permanganato a 440 y 545 μm en medio ácido, los valores de absorbancia medidos fueron 0,385 y 0,653, respectivamente a cada longitud de onda, en una celda de 1cm. Independientemente, la absorbancia de una solución 8,33 x10E^{-4} M de dicromato en medio ácido fue de 0,308 a 440 μm y 0,009 a 545 μm. Similarmente, una solución 3,77 x10E^{-4} M de permanganato tiene una absorbancia de 0,035 a 440 μm y de 0,866 a 545 μm. Calcule la absortividad molar de dicromato y permanganato a sus respectivas longitudes de onda y las concentraciones de las especies en la muestra. **R: Dicromato 9,73x10^{-4} , Permanganato 2,75x10^{-4} M**.

5) Cuando un gran exceso del ión X^- se le añade a una solución de iones M^{+2}, se forma un complejo MX_3^- el cual absorbe fuertemente a una longitud de onda de 350 nm. Una solución que es $5,0 \times 10^{-4}$ M, en M^{+2} se le añade otra a 0,2 M en X^- y se detecta que la absorbancia a 350 nm es de 0,8 en una celda de 1,00 cm. Otra solución que es $5,0 \times 10^{-4}$ M en M^{+2} se le añade otra 0,0025 M en X^- y la absorbancia medida a 350 nm es de 0,64 en la misma celda. Suponiendo, que todos los iones M^{+2} son complejados en la primera solución pero no en la segunda, calcule la constante de estabilidad del complejo.

6) La transmitancia T (a 520 nm) de una solución de $KMnO_4$ (5 ppm), es de 27 % usando una celda de 1,00 cm.

a) Calcule la absorbancia de la solución.

b) Calcule la absorbancia y el porcentaje de transmitancia de una solución que contiene 3,2 ppm de $KMnO_4$.

c) Si 0,10 g de un acero es disuelto, oxidado a MnO_4^- y diluido en 100 mL y la absorbancia de la solución es de 0,52. Cual es la masa de MnO_4^- en la muestra original.

d) Determine la absortividad molar de la solución de $KMnO_4$.

7) Determine para un ácido débil el valor de la absortividad molar, la Ka y el porcentaje de transmitancia a pH 4 a partir de los datos presentados en la tabla siguiente:

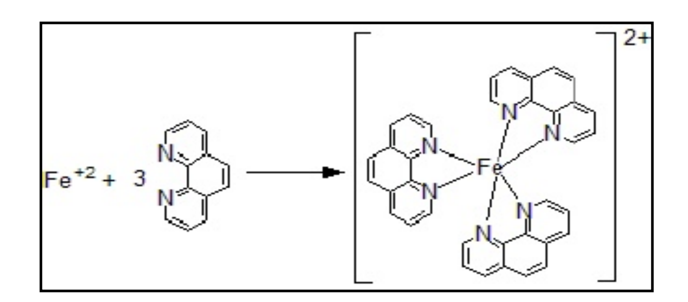
pH	4	5	6	7	8	9	10	11
Absorbancia	0,00	0,00	0,10	0,75	1,00	1,15	1,25	1,25

Considere que todas las soluciones buffer contienen 1 mM de la muestra y todas las soluciones fueron medidas bajo las mismas condiciones. El anión del ácido, es la única especie que absorbe a la longitud de onda usada. **R: ε=1.250 L/cm*mol, Ka=$1,5 \times 10^{-7}$, T=100 %.**

8) Un indicador ácido-base bicolor tiene una forma ácida que absorbe a una longitud de onda de 410 nm, con una absortividad molar de 347 L/mol*cm. Mientras que la forma básica del indicador tiene una banda de absorción con un máximo a 640 nm y una absortividad molar de 100 L/mol*cm. Por otra parte, la forma ácida no absorbe significativamente a 640 nm y la forma básica no presenta absorción significativamente a 410 nm. Una pequeña cantidad del indicador se añadió a una solución acuosa y se determinó que los valores de absorbancia son 0,118 y 0,267 a 410 y 640 nm, respectivamente. Se utilizo una celda de 1cm. Asuma que el indicador tiene un pK_{In} de 3,90 y calcule el pH de la solución acuosa. **R: pH=4.80**.

9) Las especies P y Q son incoloras y forman un compuesto coloreado PQ en una relación estequiométrica 1:1. Cuando $2x10^{-3}$ moles de P son mezclados con un exceso de Q y diluido a un 1L, la solución tiene una absorbancia que es el doble, en comparación que cuando se mezclan cantidades iguales de P y Q (a $2x10^{-3}$ moles) tratadas de la misma forma. En base a estas consideraciones, determine la constante de formación del complejo PQ. **R:1000.**

10) El hierro es convertido en un complejo con la 1,10 fenantrolina mediante la reacción 1. Una solución contiene 3 mg de hierro por litro, se le agrega el acomplejante y la absorbancia de la solución en una celda de 2 cm es de 1,20. La masa molecular del complejo es 596 g/mol. Calcule: a) La absortividad, b) La absortividad molar del complejo ferroso.



Reacción 1. Complejo de Fe^{+2} y la 1,10 fenatrolina conocido como ferroina.

11) Explicar la diferencia que existe entre un espectro de emisión fluorescente y un espectro de excitación fluorescente. ¿Cuál se parece mas a un espectro de absorción?

12) ¿Para cuál de los siguientes compuestos se espera un mayor rendimiento cuántico de fluorescencia? Explicarlo.

Fenoftaleína Fluoresceína Bifenilo

13) Al hacer reaccionar el ligando B^- con el metal M^{+2} forman un complejo fuertemente coloreado. En un experimento se mantuvo constante la concentración del metal en $2x10^{-4}$ M y se vario la concentración del ligando, midiéndose la absorbancia de cada solución, se obtuvieron los resultados siguientes:

$[B^-]x10^{-4}$, M	0,25	0,5	0,75	1,0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
Absorbancia	0,055	0,112	0,162	0,216	0,438	0,456	0,457	0,458	0,465	0,470

Grafique la absorbancia, en función de la relación molar ligando/catión. Determine:
a) La absortividad molar del complejo.
b) La estequiometria del complejo.
c) La constante de formación del complejo e indique que método, se utilizo para el estudio de la reacción de formación del complejo. **R: ε=2.350 L mol⁻¹ cm⁻¹ y K_f=9,5x10⁵.**

14) Determine la concentración de una solución de $KMnO_4$ (100 mL), a partir de los datos presentados a continuación, los cuales se obtuvieron en la titulación espectrofotométrica de la solución de $KMnO_4$ con $H_2C_2O_4$ (0,01 M). En esta determinación se mide la desaparición del $KMnO_4$, el cual absorbe a 520 nm.

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{-2} + 16H^+ \leftrightarrow 2Mn^{+2} + 10CO_2 + 8H_2O$$ **Reacción 3.**

mL $H_2C_2O_4$	A	mL $H_2C_2O_4$	A
0,00	1,43	2,75	0,35
0,50	1,21	3,00	0,27
0,75	1,11	3,25	0,18
1,00	1,03	3,50	0,09
1,50	0,82	3,75	0,04
1,75	0,71	4,00	0,02
2,00	0,60	4,25	0,01
2,25	0,51	4,50	0,00
2,50	0,43	4,75	0,00

15) Indique la forma que tendrá la curva de titulación espectrofotométrica idealizada para cada una de las siguientes situaciones hipotéticas. Además, muestre cuantitativamente la expresión general, de como varía la absorbancia con el volumen añadido de titulante (Vt). Inicialmente, se tienen 5,0 mL (V_0) de A 0,001 M y se titula con una solución de B 0,01 M. Usando una celda de 1 cm.

a) La titulación de A con B de acuerdo a la reacción:

$$A + B \leftrightarrow C + D$$

Considere que la sustancia titulada A, es la única especie que absorbe.

b) La titulación de A con B de acuerdo a la reacción:

$$A + B \leftrightarrow C + D$$

El reactante A y el producto D absorben ambas a la misma longitud de onda, pero la absortividad molar de A es el doble que la de D ($\varepsilon_A = 2\varepsilon_D$)

c) La titulación de A con B de acuerdo a la reacción:

$$A + B \leftrightarrow C + D$$

El titulante B y el producto C absorben ambos a la longitud de onda seleccionada, pero la absortividad molar de B es el doble que la de C.

d) La titulación de A con B de acuerdo a la reacción:

$$A + B \leftrightarrow C + D$$

La sustancia titulada A y el titulante B absorben ambos a la misma longitud de onda, pero la absortividad de A es el doble que la de B ($\varepsilon_A = 2\varepsilon_B$).

e) La titulación de A con B de acuerdo a la reacción:

$$A + B \leftrightarrow C + D$$

Considera que el producto D es la única especie que absorbe a la longitud de onda seleccionada.

R: c) Si $A_T = \varepsilon_B b[B] + \varepsilon_C b[C]$ donde, $[B]=[B]V_t - [B]V_{PE}/V_0+V_t$ y $[C]=V_t[B]/V_0+V_t$

16) La constante de disociación para indicadores ácido- base puede evaluarse espectrofotométricamente. La constante de disociación ácida para el rojo de metilo fue determinada como sigue: una cantidad conocida del indicador (1mM) fue añadida a una serie de soluciones buffer de diferentes valores de pH y la absorbancia de cada solución fue medida a 531 nm, al cual solo absorbe la forma ácida del rojo de metilo. Los datos experimentales se presentan en la tabla siguiente:

pH del Buffer	Absorbancia
2,30	1,375
3,00	1,364
4,00	1,274
4,40	1,148
5,00	0,766
5,70	0,279
6,30	0,081
7,00	0,017
8,00	0,002

Calcule la absortividad molar y la constante de disociación ácida del indicador rojo de metilo. Asuma b=1 cm.

17) El método de variación continua, es un procedimiento comúnmente utilizado para determinar el número de ligandos coordinados a un ión metálico. Este método fue empleado para identificar un complejo formado entre hierro (II) y 2,2- bipiridina, obteniéndose los resultados:

Fracción molar de Fe (II)	Absorbancia a 522 nm
0,08	0,232
0,12	0,346
0,17	0,491
0,22	0,632
0,26	0,64
0,36	0,615
0,45	0,531
0,56	0,422
0,65	0,334
0,75	0,241
0,85	0,140

a) Grafique la absorbancia en función de la fracción molar de Fe(II).
b) Determine la fórmula del complejo entre Fe (II) y el 2-2, bipiridina.
c) Asuma que en las porciones lineales de la gráfica, el metal está totalmente acomplejado y la suma de las concentraciones de Fe(II) y 2-2, bipiridina (en todas sus formas en solución) en este experimento permanecieron constantes en $2,74x10^{-4}$ M y se uso una celda de 1 cm. Determine la absortividad molar promedio del complejo. **R:10.500 L/mol*cm**
d) Determine la K_f para el complejo, con los datos de la relación estequiométrica.

18) En la determinación fluorimétrica de la extracción de dosis terapéuticas de penicilina, la muestra de orina (10 mL) es primero extraída con cloroformo, y a 10 mL del extracto de cloroformo que contiene penicilina se le añaden 5 mL de una solución de benceno que contiene 10 mg de 2-metoxi 6-cloro 9-(8 aminoetil)- aminocridina junto con 2 mL de acetona y 5 mL de una solución de ácido acético glacial al 1% en volumen. Después de un periodo de espera de una hora, la aminoacridina forma un producto de condensación con la penicilina que es aislado por una serie de extracciones.

Finalmente, una solución acuosa acidificada del producto de condensación; se coloca en una celda, se irradia con luz ultravioleta a 365 nm y se mide la luminiscencia a 540 nm, determinándose la señal como lectura de corriente en un galvanómetro.

En el análisis de una muestra de orina (10 mL) tratada de acuerdo con este procedimiento, el galvanómetro registró 28,79 μA. Una muestra blanco (no contiene penicilina) dio una lectura de 9,13 μA, mientras que dos soluciones patrones que contenían 0,65 y 1,50 μg de penicilina por 10 mL dieron lecturas de 18,89 y 32,54 μA, respectivamente cuando se trataron por el procedimiento anterior. Calcular el contenido de penicilina en la muestra de orina en microgramos. **R: 1,285 μg**.

19) La fórmula del complejo MX_n puede ser determinada por el método de las razones molares. Las soluciones son preparadas de manera que permanezca constante la concentración de M mientras que la de X varía. Los siguientes datos son obtenidos al mezclar las soluciones:

0,01 M en M, 0,01 M en X y 0,01 M en $HClO_4$.

mL M	mL X	mL $HClO_4$	Absorbancia
4,00	0,00	16,00	0,000
4,00	1,00	15,00	0,125
4,00	3,00	13,00	0,375
4,00	4,00	12,00	0,500
4,00	5,00	11,00	0,625
4,00	6,00	10,00	0,750
4,00	10,00	6,00	1,000
4,00	12,00	4,00	1,000

Grafique las absorbancias versus las concentraciones molares de X a M y determine la fórmula del complejo.

20) Varias soluciones (50 mL) que contienen diferentes concentraciones de zinc son acomplejados con un exceso de 8-hidroxiquinolina y extraídas con 100 mL de cloroformo. La fluorescencia medida de cada solución es la siguiente:

Zn (mg/100mL)	Lectura de fluorescencia (F), %
3	15,2
4	20,1
6	31,0
8	39,8
10	51,1
12	61,0
14	72,3
16	85,7
18	95,3
20	100,0

Una solución desconocida fue tratada de la misma forma que los patrones y la lectura de la fluorescencia fue del 37%. Determinar la concentración de Zn en moles/L.

21) El titanio (IV) y el vanadio (V) forman complejos coloreados cuando son tratados con peróxido de hidrógeno. Los espectros de algunos productos de reacción son los siguientes:

Metal	Concentración, M	Absorbancia λ=415 nm	Absorbancia λ= 455 nm
Ti (IV)	1×10^{-3}	0,805	0,465
V (V)	1×10^{-2}	0,400	0,600

Una muestra de 1 g de una aleación que contiene ambos metales, se disuelve y se trata con un exceso de peróxido de hidrógeno y se diluye a 100 mL. Las absorbancias medidas para la muestra fueron de 0,685 a 415 nm y 0,513 a 455 nm, sí b=1 cm. Calcule el porcentaje en masa de V y Ti en la aleación. **R: Ti: 0,332 y V: 1,6 %.**

22) La espectroscopia es de gran importancia en la determinación de constantes de equilibrio. De esta manera, la constante de equilibrio de la reacción:

$$AuBr_4^- + 2Au + 2Br^- \Leftrightarrow 3AuBr_2^- \qquad \textbf{Reacción 4.}$$

Puede ser calculada a partir de los siguientes experimentos; primero se deja que alcance el equilibrio una solución en contacto con Au metálico puro, que contenía inicialmente un total de 6,41x10^{-4} meq/mL, de oro disuelto (presente como $AuBr_4^-$ y $AuBr_2^-$) en ácido bromhídrico 0,4 M. Se encuentro que esta solución, presenta una absorbancia de 0,445 en una celda de 1 cm, a una longitud de onda de 382 nm. En un segundo experimento, se determinó que la absorbancia de una solución 8,54x10^{-5} M de $AuBr_4^-$ es 0,410 medido en el mismo equipo a la misma longitud de onda y en presencia de ácido bromhídrico 0,4 M. También se observó que la única especie química que absorbe es el $AuBr_4^-$.

c) Calcule la absortividad molar de $AuBr_4^-$ a la longitud de onda de 382 nm.
d) Calcule las concentraciones molares, en el equilibrio de las especies $\mathbf{AuBr_4^-}$ **y** $\mathbf{AuBr_2^-}$.
e) Determine la constante de equilibrio de la reacción, despreciando los efectos de actividad. **R: 3,23x10^{-6}**.

23) Un colorante orgánico conocido comúnmente como Cristal Violeta, es muy utilizado en aplicaciones médicas, biológicas, farmacéuticas y químicas. Además, es un conocido agente antiséptico, antifúngico, usado en el tratamiento de quemaduras graves, lesiones de piel y encías. Su nombre es clorhidrato de hexametil pararosanilina.

El estudio de la cinética de decoloración de este compuesto, es de particular interés ya que se debe a su reacción con iones hidroxilo que puede ser seguida usando UV a una longitud de onda de 590 nm. Durante la reacción química que se lleva a cabo, la adición del NaOH convierte el catión en la base carbinol que es incolora, en unos minutos, por lo cual a medida que transcurre la reacción se observa una disminución del color de la solución.

(VIOLETA) $\xrightarrow[k_1]{OH^-}$ (INCOLORA)

Reacción 5. Colorante Cristal Violeta en medio básico.

En un experimento se mezclaron volúmenes iguales del colorante (1x10^{-5} M) con una solución de NaOH (5,5x10^{-3} M), se agitó la mezcla y se procedió a determinar la señal de absorbancia cada 2 minutos, por un tiempo total de 10 minutos obteniéndose los siguientes resultados:

tiempo, min	0	2	4	6	8	10
Absorbancia	1,23	0,689	0,388	0,22	0,118	0

A. Escriba la expresión de la ecuación de velocidad para la reacción entre el Cristal Violeta (CV) y el NaOH.
B. Escriba la expresión de la ley de velocidad, para la reacción con respecto al Cristal Violeta, asumiendo que es de pseudoprimer orden.

A partir de los resultados experimentales:

a) Corrobore gráficamente, que la reacción es de pseudoprimer orden, con respecto al Cristal Violeta.

b) Calcule la constante aparente de velocidad.

c) Aplique la ley de Lambert-Beer y formule la ecuación de velocidad en función de la absorbancia, a la siguiente expresión: $\boldsymbol{ln[CV]_t = ln[CV]_0 - kt}$

24) La hidrólisis de la tioacetamida (CH_3CSNH_2) catalizada por un ácido, es una forma de preparar ácido sulfhídrico y viene dada por la siguiente reacción:

$$CH_3CSNH_2 \ + \ H_2O \ \overset{H^+}{\rightarrow} \ CH_3CONH_2 \ + \ H_2S$$ **Reacción 6.**

La velocidad de la hidrólisis de la tioacetamida puede ser expresada como una reacción de pseudoprimer orden:

$$-\frac{d[CH_3CSNH_2]}{dt} = k´[CH_3CSNH_2]$$

Donde, la velocidad aparente (k´) de la reacción puede ser determinada a partir de una gráfica del logaritmo de la absorbancia de las soluciones de tioacetamida medidas a una longitud de onda de 262 nm, en función del tiempo. En un experimento se tiene una solución de tioacetamida $1x10^{-4}$ M en presencia de HF 0,25 M, la cual se calienta a 90 °C y se mide la absorbancia en función del tiempo obteniéndose los siguientes resultados:

tiempo, min	0	3	6	9	12	15
Absorbancia	1,10	0,99	0,87	0,77	0,69	0,60

Determine la velocidad aparente (k´) y calcule la velocidad inicial de la hidrólisis de la tioacetamida en mol/L*min.
R: k_i=4x10^{-6} mol/L*min.

25) Dos compuestos A y B absorben ambos a las longitudes de onda de 455 y 450 nm. Una mezcla problema de A y B tiene una concentración total de $3,18x10^{-4}$ M. En el análisis espectrofotométrico para la determinación simultánea de A y B en la mezcla, la señal total de absorbancia a 455 nm es 0,45. Por otra parte, la absorbancia de una solución estándar de A 2,15 $x10^{-4}$ M es 0,35 y una solución estándar de B $4x10^{-4}$ M, tiene una señal de absorbancia de 0,20. Ambas se miden a la longitud de onda de 455 nm. Asuma: b= 1 cm.
a) Demuestre que la concentración (c_1) de la especie A cumple la siguiente expresión:

$$c_1 = \frac{A/_b - \varepsilon_2 c}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}$$

Recuerde que la concentración total (c) cumple: $c=c_1+ c_2$. Además, los subíndices 1 y 2 se refieren a las especies A y B, respectivamente.

b) Determine la absortividad molar de las especies A y B a 455 nm.
c) Calcule la concentración de A y B en la muestra problema **R: A=2,58x10^{-4} M y B=6x10^{-4} M.**

26) Asumiendo que se tienen soluciones muy diluidas de un ácido débil (HA) y las especies involucradas en el equilibrio difieren significativamente en su absorción en el UV-Vis, es posible determinar el valor de la constante de equilibrio del sistema ácido-base. Para ello, se determina el espectro a valores extremos de pH para así calcular los valores de la absortividad molar de las especies presentes a una longitud de onda característica. En estas condiciones se cumple:

$$\boldsymbol{A\ un\ pH\ \text{á}cido} \qquad \boldsymbol{A_{HA} = c\ x\ \varepsilon_{HA}}$$
$$\boldsymbol{A\ un\ pH\ \ b\text{á}sico} \qquad \boldsymbol{A_{A-} = c\ x\ \varepsilon_{A-}}$$

Además, se determina el espectro en presencia de una solución buffer a un pH intermedio y en la cual se cumple:

$$\boldsymbol{A = c_{HA}\ x\ \varepsilon_{HA} \ + \ c_{A-}\ x\ \varepsilon_{A-} \qquad y \quad c = c_{HA} + c_{A-}}$$

Asuma, el uso de cubetas de paso óptico estándar de 1 cm y demuestre que el pKa del ácido viene dado por la expresión:

$$\boldsymbol{pKa = pH - log[(A - A_{HA})/(A_{A-} - A)]}$$

27) A continuación se le indica el nombre de algunos compuestos químicos, señale para cada uno, el tipo de transición electrónica responsable de que presente absorción en el UV-Vis.

Benceno
Piridina
Acetona
Metanol
Propanona
Ácido butanoico
Nitrato de cobre

28) Explique el efecto del sustituyente en el anillo del benceno, sobre la posición y la intensidad de la absorbancia máxima en las bandas E_2 y B.

Compuesto	λ_{max} **(nm)**	ε_{max}	λ_{max} **(nm)**	ε_{max}
Benceno	204	7.900	256	200
Tolueno				
Fenol				
Ion fenolato				
Anilina				
Ion anilinio				

29) Cuando se estudian los sistemas ácido-base, en el equilibrio se encuentran los puntos isosbésticos a los cuales la absorbancia de las especies absorbentes son independientes del valor del pH. Explique a que se debe este efecto.

30) Se estudio la formación del complejo entre Ni^{+2} y el ácido 1-ciclopenteno-1-ditio-carboxílico (CDA) mediante la relación de pendiente y se obtuvieron los siguientes resultados a 530 nm en celdas de 1 cm. Determine: Fórmula del complejo y la absortividad molar del complejo. **R: ε=10.277 L/mol*cm**

C_{CDA}=1E-3 M	
[Ni] x E-5 M	**Absorbancia**
0,5	0,051
1,20	0,123
3,50	0,359
5,00	0,514
6,00	0,616
7,00	0,719

C_{Ni}=1E-3 M	
[CDA] x E-5 M	**Absorbancia**
0,9	0,031
1,50	0,051
2,70	0,092
4,00	0,137
6,00	0,205
7,00	0,240

31) El indicador HIn tiene una constante de disociación ácida de $4{,}80x10^{-6}$ a temperatura ambiente. Una solución $8{,}00x10^{-5}$ M del indicador presenta las siguientes absorbancias medida en una celda de 1 cm, en medios extremos de pH. Determine la longitud de onda a la que la absorbancia es independiente del pH (punto isosbésticos).

	Absorbancia	
λ, nm	**pH 1,00**	**pH 13,00**
420	0,535	0,050
445	0,657	0,068
450	0,658	0,076
455	0,656	0,085
470	0,614	0,116
510	0,353	0,223
550	0,119	0,324
570	0,068	0,352
585	0,044	0,360
595	0,032	0,361
610	0,019	0,355
650	0,014	0,284

32) Calcule la absorbancia a 450 nm para la solución descrita en el ejercicio 37 a los siguientes valores de pH 4,92 ; 5,93 y 6,16. **$R_{5.93}$:0,190**

33) Se prepararon diferentes soluciones buffer del indicador del ejercicio 37 y se obtuvieron los resultados siguientes: Calcule el pH de cada solución. **R: (A)=5,60**

Solución	**A_{450}**	**A_{595}**
A	0,344	0,310
B	0,508	0,212
C	0,653	0,136
D	0,220	0,380

34) Un compuesto M presenta un máximo de absorción a 285 nm (a=187 L/g*cm) y un hombro a 450 nm (a= 9 L/g*cm). Por otra parte, el compuesto N no absorbe a 285 nm y presenta un máximo a 450 nm (a= 250 L/g*cm). Una mezcla que contiene ambos compuestos tiene absorbancias de 0,852 y 0,654 a 285 y 450 nm, respectivamente. Determine las concentraciones de M y N en la muestra, en mg/L si se utilizo una celda de 1cm. **R: C_N=2,24 mg/L.**

TEMA 5. ESPECTROSCOPÍA VIBRACIONAL IR Y RAMAN

Este tema tiene como objetivo la introducción del estudiante en la espectroscopia vibracional infrarrojo (IR) y Raman, para conocer el instrumental empleado en cada técnica, los métodos empleados para el análisis cuantitativo y las aplicaciones en la determinación de grupos funcionales, elucidación de estructuras, entre otras.

1) Defina los términos siguientes: modo normal de vibración, frecuencia fundamental de vibración, bandas de sobretodo, bandas de combinación, modo normal de vibración activo en el IR, modo normal de vibración activo en Raman, efecto Raman, línea Raman Stokes, línea Raman anti-Stokes, acoplamiento vibracional.

2) Empleando el modelo de resorte (Ley de Hooke) para la vibración entre dos átomos, calcule la frecuencia de vibración de resonancia (Hz) para cada uno de los siguientes grupos diatómicos:

Enlace	K (dinas/cm) x 10^{+5}	
C=O en formaldehído	12,3	**R: 5,2 E+13 Hz**
C=C en benceno	7,6	
C=N en CH_3CN	17,5	
C-C en etano	4,5	
C-H en etano	5,1	

3) A partir de los valores relativos de las constantes de fuerza y las frecuencias vibracionales de los grupos diatómicos obtenidas del problema N° 2, ¿Que información puede usted obtener?.

4) De los modos vibracionales de los enlaces del problema N° 2:

a) ¿Cuáles son activos en IR?
b) ¿Cuáles se esperarían que fueran Raman activos?
c) Para los activos en IR, calcule la longitud de onda en nm, donde aparecería la banda de absorción.

5) Una transición entre dos niveles de energías vibracional produce un pico de absorción IR centrado a 6,43 µm.

a) Calcule la frecuencia de la vibración (Hz) y el número de onda (cm^{-1}).
b) Determine la separación energética (ΔE) entre los dos niveles vibracionales.
c) A partir de la ecuación de Boltzman, calcule la relación del número de moléculas en el nivel inferior con respecto al nivel superior (temperatura ambiente = 300 K). Asuma que los pesos estadísticos de los niveles vibracionales son iguales. **R: ν=4,66E+13 Hz, ΔE=3,09 E-13 erg, Nm/Nm*=1.744.**

6) El espectro IR del CO muestra un pico de absorción vibracional a 2.170 cm^{-1}.

a) Determine la constante de enlace C-O.

b) ¿En que número de onda aparecería el pico correspondiente para el $C^{14}O$?

7) En la determinación espectrofotométrica (IR) del espesor de una película de poliestireno se obtuvo un espectro regular con una película en el haz de la muestra y el aire en el haz de referencia. En dicho espectro se observan 30 máximos de interferencia entre 2.000 y 2.800 cm^{-1}, donde el poliestireno es transparente. Determine el espesor de la película.

8) Una celda tiene un camino óptico nominal de 0,2 mm. ¿Cuántos máximos de interferencia deben observarse entre 1.400 y 900 cm^{-1} del espectro de la celda vacía?

9) En el espectro Raman de un compuesto, obtenido con un láser de He-Ne (longitud de onda = 632,8 nm) se observan líneas a 650,0; 661,5 y 670,3 nm. Determine:

a) El desplazamiento Raman para cada línea (cm^{-1}) y señale el tipo de líneas correspondientes. **R: $\Delta\nu_1$= ±418 cm^{-1}.**

b) Las frecuencias vibracionales.

10) Explique en que consisten y cuando se aplican los métodos: absoluto, línea de base y la relación empírica.

11) A que longitudes de onda, en nanómetros, aparecerían las líneas Raman Stokes y anti-Stokes del CCl_4 (para desplazamientos de frecuencia de: 218, 314, 762 y 790 cm^{-1}) si la fuente es:

a) Un láser de He/Ne (632,8 nm) **R_{218}: Stokes: 641,7 nm, Anti-Stokes: 624,2 nm.**
b) Un láser de iones Ar (488,0 nm)

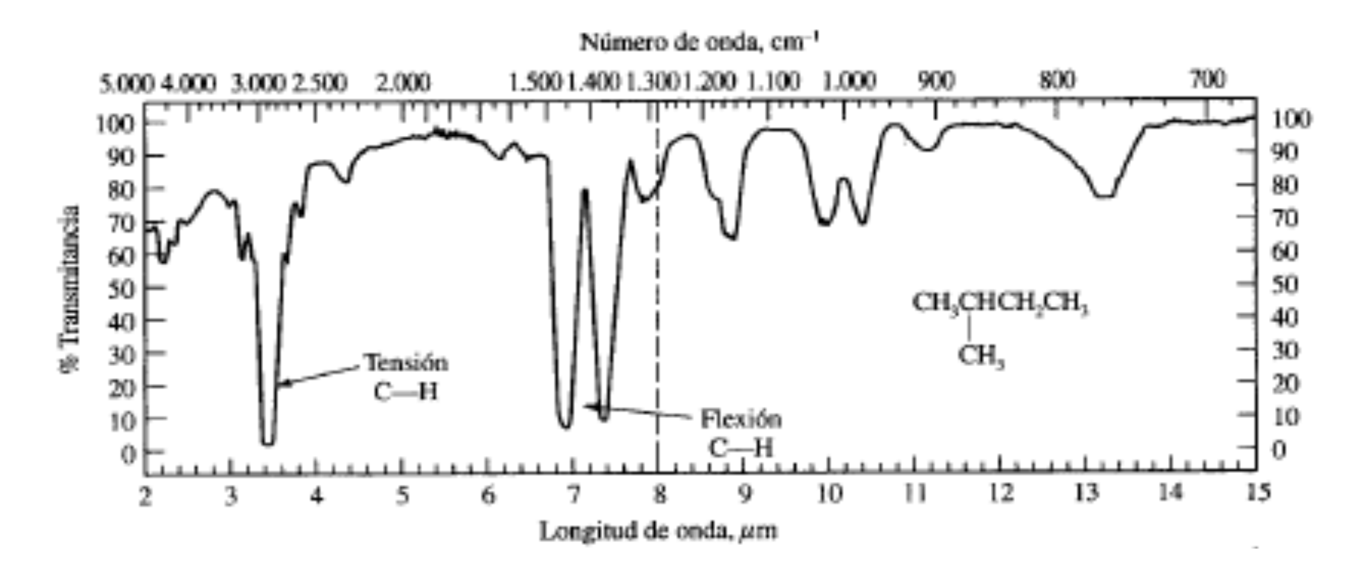
12) Indique si las siguientes vibraciones serán o no activas en el IR

Molécula	Movimiento
CH_3—CCl_3	Tensión C—C
SO_2	Tensión simétrica
CH_2=CH_2	Tensión asimétrica C—H Aleteo fuera del plano CH_2

13) Explique como se puede distinguir entre los tres isómeros siguientes tomando como base los espectros de IR.

$N—(CH_3)_3$ **$H—N—CH_3$** (con CH_2CH_3 unido al N) **$H_2—N— CH_2CH_2CH_3$**

14) A partir del espectro presentado a continuación, explique si es posible determinar el camino óptico del sistema.



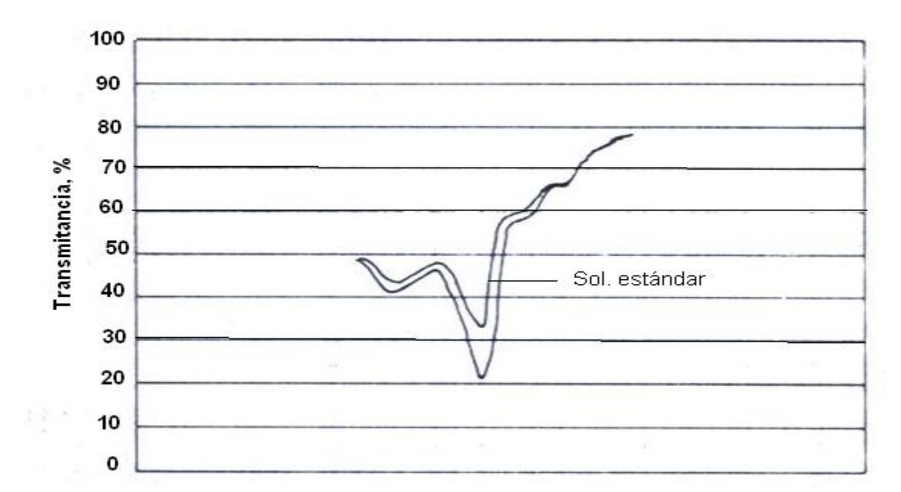
15) Señale las diferencias existentes entre espectroscopia Raman e IR en base a las siguientes características: a) Tipo de compuestos químicos que se pueden analizar. b) Solventes utilizados y c) Aplicaciones cuantitativas.

16) El heterótopo molecular $Cl^{35}Cl^{37}$ tiene una banda fundamental a los 554 cm^{-1} en estado gaseoso. ¿Cuales serian su primero y segundo sobretono esperados? Además, indique que tipo de material de ventana se debe utilizar si se desea observar: a) los sobretonos, b) los sobretonos y la banda fundamental.

17) Una solución de una mezcla problema de dos compuestos X y Y dio absorbancias de 0,184 a 1770 cm^{-1} y 0,256 a 1733 cm^{-1}. Determine el porcentaje de cada compuesto. Por otra parte, diferentes mezclas de los compuestos se disolvieron en un solvente que no absorbe radiación y se obtuvieron los resultados que se presentan a continuación.

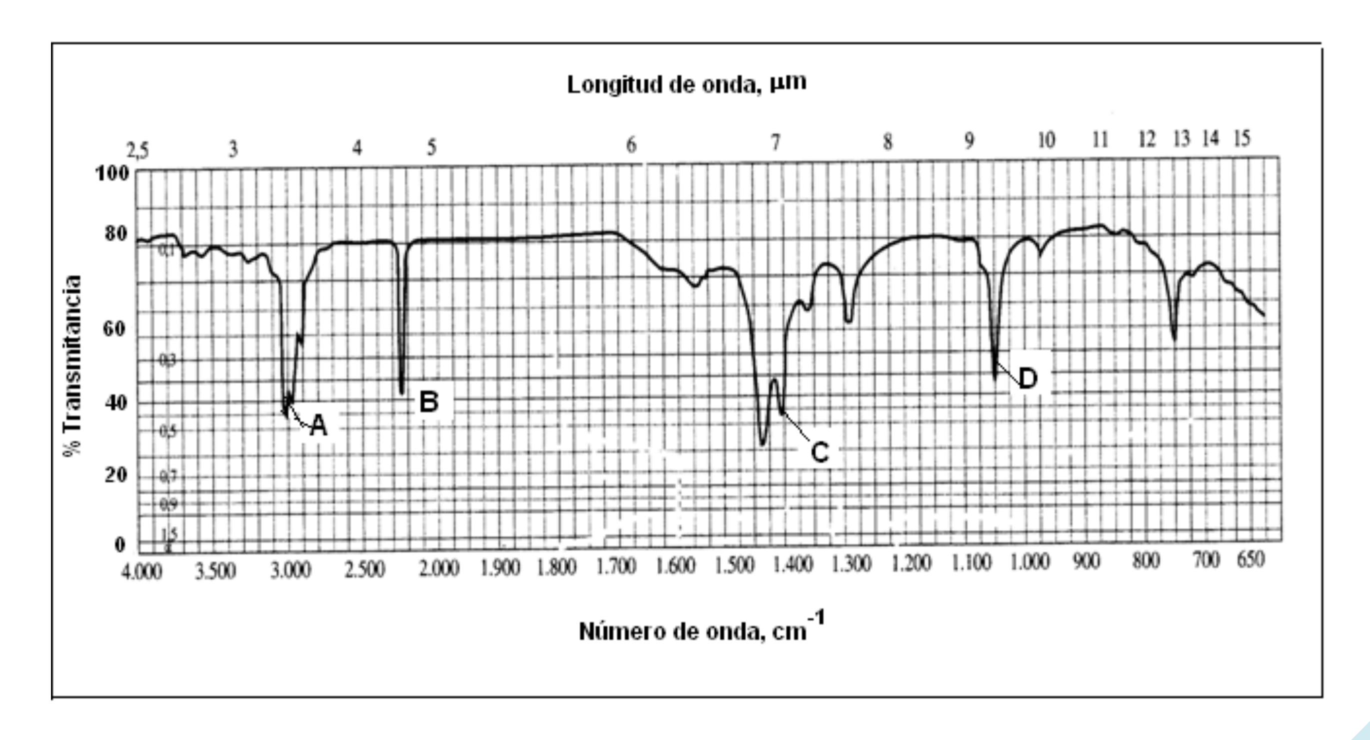
Número de onda, cm^{-1}	% X	% Y	Absorbancia
1770	1	1	0,212
1770	2	1	0,341
1733	2	3	0,598
1733	1	3	0,541

18) La siguiente figura es parte de un espectro de una solución estándar al 2,0 % de un compuesto X en CCl_4. La curva de abajo corresponde a una solución problema en el mismo solvente. Determine la concentración del compuesto X en la solución problema.



19) ¿En que factor se reducirá la intensidad dispersada de una banda dada si se cambia la frecuencia de excitación de una fuente de Ar (488 nm) por otra de fuente de laser dopada con neodimio (1.065 nm)? **R: 22,7**.

20) En el siguiente espectro determine la transmitancia y la absorbancia de las bandas A, B, C y D. Además, explique cual banda puede ser utilizada para un análisis cuantitativo y que método se usa para la determinación de la transmitancia y la absorbancia.



PLAN DE EVALUACIÓN PARA LA PARTE DE ESPECTROSCOPIA

Tipo de Evaluación	**Temas a evaluar**	**Nota en %**	**Observación**
Prueba escrita	Tema 1 y 2	25	—
Prueba escrita	Tema 3	30	—
Prueba escrita	Tema 4 y 5	30	—
Actividad Especial	Tópico relacionado con la asignatura	15	—
Diferido	Sustituye un examen no presentado	—	Solo bajo justificativo médico
Recuperativo	Tópicos a evaluar: Métodos de calibración Aplicaciones de la espectroscopia UV-Molecular Principios Básicos: Absorción y Emisión Atómica e IR.	—	Sustituye la nota mas baja

ANEXOS

Tabla de constantes físicas

Constante	Símbolo	Valor	SI	cgs*
Constante de Boltzmann	k	1,380622	x10^{-23} J/K	x10^{-16} erg/K
Constante de Planck	h	6,626196	x 10^{-34} J.s	x 10^{-27} erg .s
Velocidad de la luz en el vacio	c	2,997925	x 10^{8} m/s	x 10^{10} cm/s

***Sistema de unidades cegesimal**

Unidades de concentración comunes para solutos a niveles trazas

Nombre		
Partes por millón (ppm)	10^{-6} g soluto/mL solución (μg/mL)*	10^{-3} g soluto/L solución (mg/L)
Partes por billón (ppb)	10^{-9} g soluto/mL solución (ng/mL)	10^{-6} g soluto/L solución (μg/L)
Partes por trillón (ppt)	10^{-12} g soluto/mL solución (pg/mL)	10^{-9} g soluto/L solución (ng/L)

***Similarmente, se expresan en relación masa soluto/masa solución (μg/g)**

TABLA PERIODICA DE LOS ELEMENTOS

1 H 1.0079																	2 He 4.00260
3 Li 6.941	4 Be 9.01218											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.998403	10 Ne 20.179
11 Na 22.98977	12 Mg 24.305											13 Al 26.98154	14 Si 28.0855	15 P 30.97376	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.0983	20 Ca 40.08	21 Sc 44.9559	22 Ti 47.90	23 V 50.9415	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.70	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.9059	40 Zr 91.22	41 Nb 92.9064	42 Mo 95.94	43 Tc 98	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9055	46 Pd 106.4	47 Ag 107.868	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.9045	54 Xe 131.30
55 Cs 132.9054	56 Ba 137.33	57 La 138.9055	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.85	75 Re 186.207	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.9665	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9804	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222
87 Fr 223	88 Ra 226.0254	89 Ac 227.0278	104 Unq 261	105 Unp 262	106 Unh 263												

58 Ce 140.12	59 Pr 140.9077	60 Nd 144.24	61 Pm 145	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.9254	66 Dy 162.50	67 Ho 164.9304	68 Er 167.26	69 Tm 168.9342	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967
90 Th 232.0381	91 Pa 231.0359	92 U 238.029	93 Np 237.0482	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 260